

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 6月12日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-170926

[ST.10/C]:

[JP2002-170926]

出 願 人  
Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

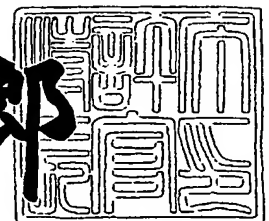
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035935

【書類名】 特許願  
【整理番号】 A200892  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C22C 38/32  
【発明者】

【住所又は居所】 北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 村上 英邦

【発明者】

【住所又は居所】 北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

【氏名】 西村 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【選任した代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特 2002-170926

【包括委任状番号】 0003043

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、C：0.0050%以下、Si：0.50%以下、Mn：0.005～1.0%、 $P：10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.10\%$ 、S：0.080%以下、Al：0.050%以下、N：0.0005～0.020%、 $B：0.60 * N \sim 0.020\%$ 、O：0.002～0.0800%を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項2】 質量%で、C：0.0025%以下、Si：0.050%以下、Mn：0.10～0.50%、 $P：10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.030\%$ 、S：0.030%以下、Al：0.010%以下、N：0.0035～0.0060%、 $B：0.60 * N \sim 0.0060\%$ 、O：0.005～0.0450%を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項3】 質量%で、C：0.0025%以下、Si：0.050%以下、Mn：0.10～0.50%、 $P：10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.030\%$ 、S：0.030%以下、Al：0.010%以下、N：0.0005～0.0033%、 $B：0.60 * N \sim 0.90 * N\%$ 、O：0.005～0.0450%を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項4】 更に、質量%で、Nb、V、Ti、Ni、Cr、Se、As、Ta、W、Mo、Snの1種以上を合計で0.030%以下含有する請求項1～3のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項5】  $(BN \text{として存在する} N) / (AlN \text{として存在する} N)：10.0$ 以上を満足する請求項1～4のいずれかに記載の加工性、時効性、及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項6】  $(BN \text{として存在する} N) / (\text{含有} N)：0.50$ 以上を満足する請求項1～5のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項 7】 B または A 1 を含む直径  $0.02\mu\text{m}$  以上  $0.50\mu\text{m}$  以下の単独または複合窒化物を含有し、その平均直径が  $0.080\mu\text{m}$  以上であり、かつ直径が  $0.050\mu\text{m}$  以下であるものの個数の割合が 10% 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【請求項 8】 請求項 1～4 のいずれかに記載の成分の鋳片を、熱間圧延開始前に  $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ （保持温度領域 1）に 300 分以上保持し、その後、その保持温度より  $50^{\circ}\text{C}$  以上高い温度域（保持温度領域 2）に 10～30 分保持した後、その保持温度より  $50^{\circ}\text{C}$  以上低い温度域（保持温度領域 3）に  $2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$  以下の冷却速度で冷却し、該保持温度領域 3 に 10 分以上保持した後熱間圧延を開始することを特徴とする加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

【請求項 9】 更に熱延で  $700\sim 750^{\circ}\text{C}$  で巻き取った後、 $550^{\circ}\text{C}$  以下になるまでの時間を 20 分以上とすることを特徴とする請求項 8 記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

【請求項 10】 熱間圧延を開始後、50% 以上圧延後、 $900^{\circ}\text{C}$  以下の温度に降下させることなく  $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$  に 2 分以上保持した後、熱間圧延を再開することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ほうろう特性、加工特性、及び時効特性の優れたほうろう用鋼板及びこれを低コストで製造する方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、ほうろう用鋼板は、脱炭脱窒焼鈍し、含有 C や N を数 10 p p m 以下に減少させることによって製造されてきた。しかし、このような脱炭脱窒焼鈍は生産性が低く製造コストが高くなるという欠点があった。脱炭脱窒焼鈍を回避する

ため、製鋼時点の脱ガスにより含有C量を数10ppmまで低減した極低炭素鋼によるほうろう用鋼板が特開平6-122938号公報等に関示されている。

#### 【0003】

これらの技術においてはわずかに残存する固溶Cまたは固溶Nの悪影響を除くため、Ti、Nbなどを添加し、深絞り性、耐時効性を向上させている。しかし、この方法では炭化物、窒化物に起因する泡、黒点欠陥が発生しやすくなってしまふとともにTi、Nbなどを添加するため製造コストが上昇してしまうという問題があった。

#### 【0004】

これらの問題を解決するものとして、絞り性は多少劣るが、Ti、Nbなどの添加を抑えたほうろう用鋼板及びその製造方法が発明され、特開平8-27522号公報、特開平10-102222号公報等に関示されている。これらはNの固定のために主としてBを用いるものである。しかしながら、前記公報の技術においては、製造条件によっては固溶Cの低減が十分でなく、また窒化物が焼鈍中に再溶解することによるNの増大のため時効劣化しプレス成形性が損なわれるという問題があるとともに、ほうろう焼成中の窒化物分解等によるガス発生のための泡、黒点欠陥が発生しやすいという問題点があった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述したような従来のほうろう用鋼板の問題点を克服し、非時効性の耐泡・黒点性が優れた低コストのほうろう用鋼板及びその製造法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は以下の通りである。

#### 【0007】

(1) 質量%で、C:0.0050%以下、Si:0.50%以下、Mn:0.005~1.0%、P: $10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.10\%$ 、S:0.080%以下、Al:0.050%以下、N:0.0005~0.020%

、B:  $0.60 * N \sim 0.020\%$ 、O:  $0.002 \sim 0.0800\%$ を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0008】

(2) 質量%で、C:  $0.0025\%$ 以下、Si:  $0.050\%$ 以下、Mn:  $0.10 \sim 0.50\%$ 、P:  $10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.030\%$ 、S:  $0.030\%$ 以下、Al:  $0.010\%$ 以下、N:  $0.0035 \sim 0.0060\%$ 、B:  $0.60 * N \sim 0.0060\%$ 、O:  $0.005 \sim 0.0450\%$ を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0009】

(3) 質量%で、C:  $0.0025\%$ 以下、Si:  $0.050\%$ 以下、Mn:  $0.10 \sim 0.50\%$ 、P:  $10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.030\%$ 、S:  $0.030\%$ 以下、Al:  $0.010\%$ 以下、N:  $0.0005 \sim 0.0033\%$ 、B:  $0.60 * N \sim 0.90 * N\%$ 、O:  $0.005 \sim 0.0450\%$ を含有する加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0010】

(4) 更に、質量%で、Nb、V、Ti、Ni、Cr、Se、As、Ta、W、Mo、Snの1種以上を合計で $0.030\%$ 以下含有する上記(1)～(3)のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0011】

(5) (BNとして存在するN) / (AlNとして存在するN):  $10.0$ 以上を満足する上記(1)～(4)のいずれかに記載の加工性、時効性、及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0012】

(6) (BNとして存在するN) / (含有N):  $0.50$ 以上を満足する上記(1)～(5)のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

【0013】

(7) BまたはAlを含む直径 $0.02 \mu m$ 以上 $0.50 \mu m$ 以下の単独ま

たは複合窒化物について、その平均直径が $0.080\mu\text{m}$ 以上であり、かつ直径が $0.050\mu\text{m}$ 以下であるものの個数の割合が10%以下である上記(1)～(6)のいずれかに記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板。

#### 【0014】

(8) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の成分の鋳片を、熱間圧延開始前に $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ (保持温度領域1)に300分以上保持し、その後、その保持温度より $50^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度域(保持温度領域2)に10～30分保持した後、その保持温度より $50^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度域(保持温度領域3)に $2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で冷却し、保持温度領域3に10分以上保持した後熱間圧延を開始することを特徴とする加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

#### 【0015】

(9) 更に熱延で $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ で巻き取った後、 $550^{\circ}\text{C}$ 以下になるまでの時間を20分以上とすることを特徴とする上記(8)記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

#### 【0016】

(10) 熱間圧延を開始後、50%以上圧延後、 $900^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に降下させることなく $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に2分以上保持した後、熱間圧延を再開することを特徴とする上記(8)または(9)に記載の加工性、時効性及びほうろう特性が優れたほうろう用鋼板の製造方法。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳述する。まず、鋼組成について詳述する。Cは従来から低いほど加工性が良好となることが知られているが、本発明では、良好な耐時効性、加工性及びほうろう特性を得るために $0.0050\%$ 以下にする必要がある。好ましい範囲は $0.0025\%$ 以下である。下限は特に限定する必要はないが、C量を低めると製鋼コストを高めるので実用的な下限は $0.0005\%$ である。



## 【0018】

Siはほうろう特性を阻害するので、あえて添加する必要はなく少ないほど好ましいが、本発明鋼では比較的高い含有量でもほうろう特性の劣化が小さく上限を0.50%とする。好ましくは通常のほうろう用鋼板と同程度の0.050%以下、更に好ましくは0.010%以下である。

## 【0019】

Mnは酸素、S量と関連してほうろう特性に影響する成分である。同時に熱間圧延時にSに起因する熱間脆性を防止する元素で、酸素を多く含む本発明では0.005%以上が必要である。一方、Mn量が高くなるとほうろう密着性が悪くなり、泡や黒点が発生しやすくなるため上限を1.0%とするが、好ましくは0.1~0.5%である。

## 【0020】

Pは含有量が少ないと結晶粒径が粗大化し時効性が大きくなるが、この下限はB、Nの含有量との兼ね合いで決まる。一方含有量が0.10%を超えると材料を硬化させ、プレス加工性を劣化させる他、ほうろう前処理時の酸洗速度を速め、泡・黒点の原因となるスマットを増加させる。したがって、本発明ではP含有量を $10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.10\%$ 、好ましくは $10 * (B - 11 / 14 * N) \sim 0.030\%$ に特定する。

## 【0021】

Sはほうろう前処理の酸洗時にスマット量を増やし、泡・黒点が発生しやすくなるので0.080%以下とするが、好ましくは0.030%以下である。

## 【0022】

Alはあまり多く含有させると鋼中Oを限定範囲内に制御することができなくなる。また、窒化物の制御においてもAl窒化物はほうろう焼成中の水分と反応してガスを発生し、泡欠陥の原因となりやすいため好ましくない。このため含有量を0.050%以下に限定するが、好ましくは0.010%以下である。

## 【0023】

Nは本発明において、BNの状態を制御するために重要な元素である。時効性、耐泡・黒点性の観点からは少ないほど好ましいが0.0005%未満では本発

明鋼の必要条件であるB添加を行わなくとも良好な特性を得ることができるため、0.0005%以上を本発明の対象とする。上限は鋼中酸素量との関係で決定されるB含有量との兼ね合いで、0.020%以下とする。好ましくは0.0050%以下である。なお、窒化物を望ましい形態にするためには、0.0035%～0.0060%、或いは0.0005～0.0033%とすることが望ましい。

## 【0024】

Bも本発明においてはBNの状態を制御するために重要な元素である。BNの状態を良好に制御するにはB含有量は多いほど好ましいが、多量に含有させようとするとOを多く含有する本発明鋼では製鋼工程での歩留まりが低下するため0.020%を上限とする。好ましくは0.0060%以下、或いは含有N量の0.90倍以下である。下限は含有N量の0.60倍以上とする。

## 【0025】

Oはつまとび性に直接に影響すると同時に、Mn量と関連してほうろう密着性、耐泡・黒点性に影響する。これらの効果を発揮するには0.002%は必要である。一方、O量が高くなると製鋼時のBの添加歩留まりを低下させ、良好なB窒化物の状態を保てなくなり加工性、時効性、耐泡・黒点性を悪くするので、上限を0.0800%に特定する。したがって、O量は0.002～0.0800%としたが、好ましくは0.005～0.0450%である。

## 【0026】

本発明での重要な条件がB窒化物の種類と量の制御であり、 $(BN \text{ として存在する } N) / (AlN \text{ として存在する } N) \geq 1.0$  または  $(BN \text{ として存在する } N) / (\text{含有 } N) \geq 0.50$  とする。好ましくは  $(BN \text{ として存在する } N) / (AlN \text{ として存在する } N) \geq 2.0$  または  $(BN \text{ として存在する } N) / (\text{含有 } N) \geq 0.70$  である。この理由は明確ではないが、Nを窒化物それも焼鈍過程またはほうろう焼成過程において分解しにくいと思われる安定なB窒化物として固定することが耐時効性及び耐泡・黒点性に有効であるためと考えられる。ここで、 $(BN \text{ として存在する } N)$  及び  $(AlN \text{ として存在する } N)$  とは、鋼板をヨウ素アルコール溶液中で溶解した時の残滓中のB及びAlを分析し、これを全量

BN及びAlNとしてそれぞれN量に換算した値である。

【0027】

また、窒化物のサイズ分布も、耐時効性及び耐泡・黒点性を向上させるための重要な因子である。本発明では、直径 $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.50\mu\text{m}$ 以下のBまたはAlを含む単独または複合窒化物について、平均直径が $0.080\mu\text{m}$ 以上及び直径が $0.050\mu\text{m}$ 以下であるものの個数の割合が10%以下と制限する。この理由は明確ではないが、B窒化物は焼鈍やほうろう焼成過程などの高温状態において安定とはいえず、微細なものは不安定で分解しやすいため耐時効性及び耐泡・黒点性を劣化させるものと考えられる。この析出物の数及び直径は、鋼板からSPEED法によって得られた抽出レプリカを、電子顕微鏡にて観察し、偏りがない程度の視野について析出物の直径及び数を計測し得られる値である。数視野を写真撮影し、画像解析等を行うことでサイズ分布を求めることができる。対象とするBNの直径を $0.02\mu\text{m}$ 以上とした理由は、微細な析出物の定量及び定性分析は最新の測定技術をもってしても完全とはいえず、大きな誤差を生じやすいためである。また、対象とする窒化物の直径を $0.50\mu\text{m}$ 以下とした理由は、本発明鋼で多量に含まれる粗大な酸化物中にB、AlまたはNが含有された場合、これを計測してしまい対象とする窒化物の計測結果に誤差を与える可能性があるためである。そのため、本発明では計測誤差がより小さくなることが期待できる大きさの析出物との関連で請求範囲を特定する。また、特にMnSと複合析出したものでは形状が延伸したものが見られる場合があるが、形状が等法的でないものについては、長径と短径の平均をその析出物の直径とする。

【0028】

Cuはほうろう前処理時の酸洗速度を抑制し、密着性を向上させる働きがあることが良く知られており、特に一回がけのほうろうでCuの働きを引き出すため0.02%程度添加することは本発明の効果を阻害するものではない。しかし、本発明は固溶C、Nが極めて少ないので酸洗抑制作用が強過ぎると低酸洗時間域での密着性が低下するため、添加する場合にも上限は0.04%程度にとどめるべきである。

【0029】

Ti、Nb、V、Ni、Cr、Se、As、Ta、W、Mo、Snについては1種以上の合計で0.030%以下であれば特に本発明の効果を阻害するものではない。いいかえれば、上記の範囲内であれば鉱石やスクラップなどから不可避免的に含まれる程度の量に加え、本発明で想定しているメリット以外の製造法または品質上のメリットを期待して積極的に添加することも可能である。

#### 【0030】

次に、製造方法について説明する。鑄造はどのような方法においても本発明の効果が得られる。

#### 【0031】

上述のようにB析出物を制御するには、熱延時の温度履歴の影響が大きい。

#### 【0032】

(BNとして存在するN) / (AlNとして存在するN) を10.0以上とするには、例えば、熱間圧延開始前に900~1100℃(保持温度領域1)に300分以上保持し、その後、その保持温度より50℃高い温度域(保持温度領域2)に10~30分保持した後、その保持温度より50℃以上低い温度域(保持温度領域3)に2℃/秒以下の冷却速度で冷却し、保持温度領域3に10分以上保持した後、熱間圧延を開始するのが望ましい。

#### 【0033】

また、熱間圧延後の温度履歴によってもB析出物の状態を制御することが可能である。

#### 【0034】

(BNとして存在するN) / (含有N) を0.50以上とするには、例えば700~750℃で巻き取った後、温度が低下し550℃以下になるまでの時間を20分以上とするのが望ましい。

#### 【0035】

更に、熱間圧延中の温度履歴や圧下率を制御することで、窒化物のサイズ分布を適当なものとすることができる。

#### 【0036】

BまたはAlを含む直径0.02μm以上0.50μm以下の単独または複合

窒化物について、平均直径が $0.080\mu\text{m}$ かつ直径が $0.050\mu\text{m}$ 以下であるものの個数の割合が10%以下を満足させるには、例えば、熱間圧延を開始後、50%以上圧延後、 $900^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に降下させることなく $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に2分以上保持した後、熱間圧延を再開するのが望ましい。

【0037】

即ち、上記のように、熱延条件を限定する理由は、析出物の形態を好ましい状態に制御するためである。

【0038】

熱延開始前の温度は高いほど析出物が溶解するが、その後の圧延に伴い温度が低下した際に、溶解元素が好ましからざる元素比及び形態で析出する可能性が高くなる。

【0039】

この温度が低過ぎると、析出物の組成比が好ましい状態に制御できないばかりでなく、保定中の析出物形成元素の拡散が遅くなるため析出物の成長が期待できなくなる。

【0040】

特に、保定中の析出物の成長を考慮すると、温度のみならず時間の影響も考慮する必要がある。保定中に固溶していた元素が温度低下に伴い析出して形成される析出物の微細化を抑制するには冷却速度の制御が重要である。

【0041】

析出物を理想的に制御するには加熱温度、加熱時間、冷却速度を含めたヒートパターンを厳格に制御することが望ましい。

【0042】

また、析出挙動については、析出中における歪み導入による析出促進（歪誘起析出）現象が知られているが、本発明鋼において歪誘起析出を適用すると析出物の組成比が好ましい状態となる。この原因は明確ではないが、析出物の種類によって母相との整合性に起因する歪が異なるため、加工歪との相互作用が析出物毎に異なり、本発明鋼においては、加工特性、時効特性にとって好ましい析出物が優先的に成長するものと考えられる。

## 【0043】

上記の温度制御は、主として鋼板の母相がオーステナイト相である状態で行われるが、熱延工程の後半で、温度低下により母相がフェライトに変態した後の温度履歴も重要である。

## 【0044】

これは、本発明において、主として対象としている析出物の溶解度が、母相がオーステナイトからフェライトに変態するに伴って小さくなり析出が急速に進行することもあるが、安定な析出物が母相により異なっているためと考えられる。

## 【0045】

即ち、母相が変態することにより、それまで安定であった析出物が分解し、新たに安定となった析出物が形成されるので、析出物の組成が連続的に変化する。

## 【0046】

この観点からは、フェライト相において比較的高温で保持される巻取り工程での温度履歴が重要である。

## 【0047】

冷間圧延は深絞り性の良好な鋼板を得るためには60%以上とするのが望ましい。特に深絞り性を必要とする場合には、75%以上とすることが好ましい。

## 【0048】

焼鈍は箱焼鈍でも連続焼鈍でも本発明の効果は変わりなく、再結晶温度以上の温度であれば本発明の効果を発揮する。特に本発明の特徴である低コスト化という観点からは連続焼鈍が好ましい。本発明鋼は短時間焼鈍でも630℃で再結晶が完了するという特徴を有しているので、特に高温で焼鈍する必要はない。

## 【0049】

スキンプラス圧延は鋼板の形状矯正または加工時の降伏点伸び発生を抑えるため行われる。圧延加工による加工性（伸び）の劣化を回避しつつ降伏点伸びを抑えるためには通常圧下率0.6～2%程度の範囲のスキンプラスが行われるが、本発明鋼はスキンプラスなしでも降伏点伸びの発生が抑えられ、また比較的高いスキンプラス率においても加工性の劣化が小さい。スキンプラスを施す場合は、その範囲を5%以下とするのが望ましい。

## 【0050】

また、ほうろう密着性を確保するために、例えば冷間圧延後、或いは焼鈍後に約 $0.01 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 程度Niめっきを施すことは好ましい。

## 【0051】

## 【実施例】

表1に示した種々の化学組成からなる連続鑄造スラブを表2に示す条件で熱間圧延、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を行った。鋼板の窒化物の状態及び、機械的特性及びほうろう特性を同表に示す。

## 【0052】

機械的特性は、JIS5号試験による引張試験による。時効指数(AI)は10%の予歪を引張により付与し、 $100^\circ\text{C} \times 60$ 分の時効前後の応力差である。

## 【0053】

ほうろう特性は表4に示した工程で評価した。ほうろう特性の内、泡・黒点の表面特性は酸洗時間を20分と長い条件を選び、その目視で評価した。ほうろう密着性は酸洗時間が3分と短い条件で評価した。ほうろう密着性は通常行われているP. E. I. 密着試験方法(ASTM C313-59)では密着性に差が出ないため、2kgの球頭の重りを1m高さから落下させ、変形部のほうろう剥離状態を169本の触診針で計測し、未剥離部分の面積率で評価した。耐つまとび性は3枚の鋼板を酸洗時間3分、Ni浸漬なしの前処理を施し、直接一回かけ用釉薬を施釉、乾燥を行い、露点 $50^\circ\text{C}$ で $850^\circ\text{C}$ の焼成炉に3分間装入して焼成した後、 $160^\circ\text{C}$ の恒温槽中に10時間入れるつまとび促進試験を行い、目視でつまとび発生状況を判定した。

## 【0054】

表3の結果から明らかなように、本発明の鋼板は加工性(伸び)は良好であり、かつ耐時効性も良好で、ほうろう特性も優れたほうろう用鋼板である。

【0055】

【表1】

No.	化 学 成 分 (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B	O
1	0.0020	0.011	0.32	0.009	0.018	0.002	0.0034	0.0023	0.041
2	0.0012	0.45	0.15	0.088	0.012	0.003	0.0029	0.0020	0.035
3	0.0008	0.005	0.30	0.002	0.011	0.001	0.0032	0.0025	0.062
4	0.0015	0.008	0.26	0.041	0.015	0.002	0.0045	0.0070	0.026
5	0.0016	0.005	0.28	0.015	0.026	0.005	0.0115	0.0075	0.033
6	0.0022	0.003	0.44	0.007	0.052	0.002	0.0035	0.0033	0.044
7	0.0027	0.39	0.80	0.023	0.015	0.003	0.0020	0.0024	0.008
8	0.0018	0.006	0.30	0.083	0.015	0.006	0.0022	0.0034	0.010
9	0.0016	0.004	0.33	0.012	0.015	0.008	0.0041	0.0028	0.007
10	0.0011	0.022	0.06	0.006	0.011	0.002	0.0052	0.0039	0.039
11	0.0006	0.005	0.26	0.019	0.023	0.001	0.0049	0.0055	0.024
12	0.0020	0.004	0.27	0.004	0.024	0.005	0.0057	0.0041	0.011
13	0.0014	0.002	0.38	0.026	0.016	0.003	0.0050	0.0040	0.034
14	0.0012	0.005	0.04	0.028	0.014	0.004	0.0042	0.0057	0.036
15	0.0035	0.008	0.22	0.010	0.011	0.003	0.0049	0.0033	0.029
16	0.0013	0.009	0.17	0.009	0.008	0.003	0.0054	0.0034	0.035
17	0.0012	0.004	0.12	0.009	0.002	0.002	0.0016	0.0013	0.022
18	0.0011	0.031	0.27	0.008	0.015	0.007	0.0032	0.0027	0.015
19	0.0016	0.005	0.30	0.004	0.012	0.002	0.0018	0.0013	0.026
20	0.0011	0.005	0.35	0.022	0.011	0.003	0.0020	0.0017	0.035
21	0.0022	0.003	0.30	0.010	0.019	0.008	0.0028	0.0022	0.008
22	0.0014	0.004	0.24	0.010	0.022	0.004	0.0022	0.0018	0.031
23	0.0018	0.005	0.18	0.009	0.015	0.002	0.0023	0.0016	0.042
24	0.0010	0.003	0.21	0.013	0.014	0.004	0.0020	0.0013	0.030
25	0.0060	0.003	0.32	0.015	0.012	0.003	0.0034	0.0015	0.031
26	0.0022	0.003	0.35	0.015	0.008	0.012	0.0016	0.0032	0.001



【0056】

【表2】

No.	熱延加熱条件							熱延巻取条件		熱延の圧延条件		
	保持温度領域 1		保持温度領域 2		保持温度領域 1 から 2 への冷速 (℃/秒)	保持温度領域 3		巻取り 温度 (℃)	保持 時間 (分)	保持 前圧 (%)	保持 温度 (℃)	保持 時間 (分)
	温度 (℃)	時間 (分)	温度 (℃)	時間 (分)		温度 (℃)	時間 (分)					
1	1100	250	-	-	-	-	-	850	10	-	-	-
2	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
3	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
4	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
5	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
6	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
7	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
8	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	75	950	10
9	1100	250	-	-	-	-	-	850	10	-	-	-
10	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
11	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
12	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
13	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
14	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
15	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
16	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	75	950	10
17	1100	250	-	-	-	-	-	850	10	-	-	-
18	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
19	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
20	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	850	10	-	-	-
21	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
22	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
23	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	-	-	-
24	1080	380	1150	15	1.5	1030	30	730	100	75	950	10
25	1100	250	-	-	-	-	-	850	10	-	-	-
26	1100	250	-	-	-	-	-	850	10	-	-	-

「-」は実施しなかったことを示す。

【0057】

【表3】

No.					機械的特性			時効性		ほうろう特性		備考
	NasBN / NasAlN	NasBN / N	請求項7 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	請求項7 微細 析出割合	YP (MPa)	TS (MPa)	El (%)	AI (MPa)	耐つま とび性	密着 (%)	表面 特性	
1	5.2	0.43	0.02	90	188	318	54	30	△	95	△	本 発 明 例
2	3.3	0.20	0.08	10	375	523	33	50	○	82	△	
3	8.8	0.80	0.05	80	177	308	58	5	○	82	△	
4	12	0.48	0.05	70	251	385	48	30	○	93	△	
5	14	0.52	0.07	20	217	348	51	5	○	90	○	
6	8.8	0.90	0.10	7	200	330	50	1	○	94	○	
7	18	0.33	0.12	8	295	435	25	20	○	90	○	
8	28	0.82	0.14	8	339	477	39	2	○	100	◎	
9	8.3	0.45	0.05	20	204	335	52	2	○	98	○	
10	8.8	0.45	0.24	5	180	291	60	2	○	98	○	
11	8.8	1.00	0.19	40	209	341	52	0	◎	98	○	
12	21	0.37	0.24	15	171	301	55	10	◎	98	○	
13	>50	0.80	0.12	80	220	353	49	1	◎	98	◎	
14	8.7	0.85	0.35	4	235	368	48	1	○	100	○	
15	24	0.77	0.28	2	190	320	54	3	◎	98	◎	
16	>50	1.00	0.55	2	179	309	58	0	◎	100	◎	
17	4.1	0.22	0.08	30	171	302	59	10	○	95	△	
18	8.2	0.48	0.19	10	197	328	53	8	○	98	○	
19	8.7	0.74	0.08	50	188	298	58	8	○	98	○	
20	>50	0.48	0.14	20	204	338	52	7	○	95	○	
21	25	1.00	0.08	20	205	338	45	0	○	100	○	
22	9.1	1.00	0.13	5	179	310	58	2	○	100	○	
23	14	0.41	0.31	5	181	312	57	5	◎	98	◎	
24	>50	0.83	0.14	4	182	314	58	0	◎	100	◎	
25	5.3	0.20	0.04	80	222	322	53	70	×	85	×	比較 例
26	8.1	0.43	0.07	30	212	312	50	40	×	80	×	

◎：非常に良好、○：良好、△：従来並、×：不良

【0058】

【表4】

工程		条件
1	脱脂	アルカリ脱脂
2	湯洗	
3	水洗	
4	酸洗	15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 75°C×3, 20分浸漬
5	水洗	
6	Ni処理	2% $\text{NiSO}_4$ , 70°C×3分浸漬
7	水洗	
8	中和	2% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 75°C×5分浸漬
9	乾燥	
10	施釉	直接1回かけ釉薬, 100 $\mu\text{m}$ 厚
11	乾燥	160°C×10分
12	焼成	840°C×3分

【0059】

## 【発明の効果】

本発明のほうろう用鋼板は、良好な加工性を有し、更にほうろう用鋼板として必要な耐つまとび性、ほうろう密着性、表面特性のすべてを満たしている。特に従来の高酸素鋼のように脱炭又は脱炭脱窒焼鈍を用いず、またTi、Nb添加鋼のように高価な元素を用いなくとも加工性、耐時効性の優れた鋼板が製造できるのでコストの低減効果も大きく、工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非時効性の耐泡・黒点性が優れたほうろう用鋼板を製造コストが上昇する脱炭脱窒焼鈍によらず、また、合金コストが増大するNb、Tiなどの効果な元素の添加なしで提供する。

【解決手段】 鋼成分を質量%で、C:0.0050%以下、Si:0.50%以下、Mn:0.005~1.0%、 $P:10 \times (B-11/14 \times N) \sim 0.10\%$ 、S:0.080%以下、Al:0.050%以下、N:0.0005%~0.020%、 $B:0.60 \times N \sim 0.020\%$ 、O:0.002~0.0800%とし、かつ主として熱延条件の調整によりB窒化物の形態を制御する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-170926
受付番号	50200850772
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月13日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成14年 6月12日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏 名	新日本製鐵株式会社